

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) EP 0 931 850 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
28.07.1999 Patentblatt 1999/30

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C23C 14/02, C23C 14/20,  
B05D 7/24

(21) Anmeldenummer: 98121711.0

(22) Anmeldetag: 13.11.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: Leybold Systems GmbH  
D-63450 Hanau am Main (DE)

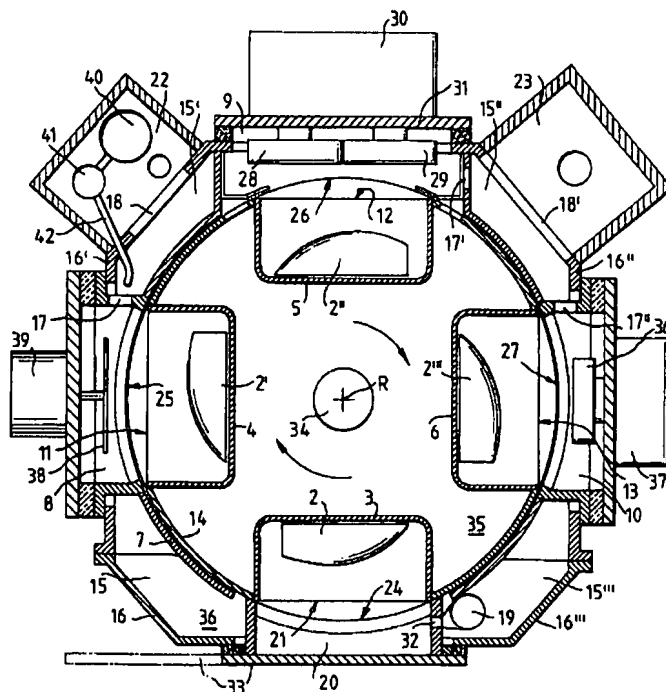
(72) Erfinder:  
• Grünwald, Heinrich Dr.  
61194 Niddatal (DE)  
• Nauenburg, Klaus Dr.  
63456 Hanau (DE)

(30) Priorität: 26.01.1998 DE 19802740

(54) **Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Substraten aus Kunststoff**

(57) Bei einem Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Substraten aus Kunststoff für das anschließende Überziehen mit Metall wird das Substrat in einer Vakuumkammer einem Edelgas- oder Stickstoffplasma ausgesetzt und gleichzeitig oder nachfolgend mit dem Dampf oder Gas einer haftvermittelnden

Verbindung in Kontakt gebracht, wobei der Dampf eine radikalisch polymerisierbare oder addierbare Verbindung mit einer Gerüstfunktion in Gestalt einer aliphatischen oder aromatischen organischen Struktur und einer metallkomplexierenden Funktion.



EP 0 931 850 A1

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Substraten aus Kunststoff für das anschließende Überziehen mit feinen Metallschichten, insbesondere mit Kupfer.

[0002] Das Überziehen oder Metallisieren erfolgt im allgemeinen mittels physikalischer Dampfphasenbeschichtung ("Physical Vapour Deposition", PVD), wobei unter PVD alle Varianten des Bedampfens mit Metallen (thermisch, induktiv, mit Hilfe von anodischem oder kathodischem Lichtbogen, Elektronen- oder Laserstrahl) und insbesondere die Kathodenzerstäubung (Sputtern) verstanden wird.

[0003] Die Haftung von Metallschichten auf Kunststoffen, hier verstanden als Haftfestigkeit (Widerstand gegen Abreißen) und Haftbeständigkeit (Konstanz des Widerstands gegen Abreißen nach längerer Einwirkung unterschiedlicher Temperaturen, Feuchtigkeit und chemischer Agenzien), ist ein allgemeines technisches Problem, z. B. bei der Herstellung von Reflektoren, integrierten Schaltkreisen, elektrischen Abschirmungen, Verschußdeckeln oder anderen Verpackungsteilen, Abdeck- und Zierblenden oder Gegenständen mit überwiegend dekorativer Funktion. Problematisch ist hierbei die Vielzahl der in der Technik anzutreffenden Kunststoffzusammensetzungen, die - auch bei gleichem Grundmaterial - sehr unterschiedliche Oberflächeneigenschaften haben können, so daß bei einem Wechsel des Kunststoffmaterials unterschiedliche Haftfestigkeiten entstehen können. Zusätzlich können Inhomogenitäten der Oberflächeneigenschaften von Kunststoffmaterialien, beispielsweise von spritzgegossenen Formteilen, zu unvorhergesehenen, lokalen Schichtablösungen führen.

[0004] Es sind in der Technik deshalb eine Reihe von Haftvorbehandlungsverfahren für Kunststoffmaterialien im Einsatz, die meist mit mehr oder minder drastischen mechanischen oder naßchemischen Mitteln wie Strahlen oder Ätzen die Kunststoffoberfläche abtragen und damit einen reinigenden und aufrauhenden Effekt erzielen. Neuerdings werden auch schonendere physikalische oder physikalischchemische Vorbehandlungen eingesetzt:

[0005] Es ist ein Verfahren zur Durchführung der Vorbehandlung und der nachfolgenden Metallisierung von Kunststoffen in einer Vakuumapparatur bekannt (Kupfer, Hecht, Schott: Metalloberfläche 50, Carl Hanser Verlag, München, 1996, S. 131 - 134), wobei die Kunststoffe durch Sauerstoffplasma gereinigt, aufgeraut, anoxidiert und anschließend mittels Magnetron-Sputtern mit Kupfer beschichtet werden.

[0006] Bekannt ist auch ein Verfahren (EP 0 206 145), bei dem zur Vorbehandlung des Kunststoffs Polyimid ein niederenergetischer Ionenstrahl, erzeugt aus reaktiven Gasen, wie z.B. Sauerstoff und Stickstoff, verwendet wird.

[0007] Weiterhin ist eine Haftfestvorbehandlung von

Kunststoffen bekannt (DE 29 16 006), die für die Leiterplattenherstellung verwendet werden, vor allem Polyimid, Polyester und Epoxid, mit Schwerionenätzen vor dem Metallbedampfen bzw. Aufputtern, wobei hier die Haftfestigkeit ausschließlich durch mechanische Effekte, wie eine extreme Aufrauhung der Kunststoffoberfläche bis hin zur Kavernenbildung, und nicht durch chemische Bindungen erreicht wird. Beiden letztgenannten Verfahren ist gemein, daß die Verwendung von Ionenstrahlen einen hohen apparativen Aufwand verlangt.

[0008] Bekannt ist auch die Herstellung einer Cyano-Gruppen enthaltenden Plasmapolymerschicht als Haftvermittler auf einem Polyimid-Film (JP 7316776), der anschließend mittels Kathodenzerstäubung oder Aufdampfen mit Kupfer beschichtet wird.

[0009] Man hat auch die Herstellung einer Haftvermittlerschicht für auf Polyurethanthermoplasten aufgesputtertes Chrom durch Plasmapolymersation von Acetonitril vorgeschlagen (US 4,374,717).

[0010] Chrom ist bekanntermaßen von sich aus besser als Kupfer zum haftfesten Aufdampfen bzw. Aufputtern auf Kunststoffe geeignet. In der Zeitschrift J. Adhesion Sci. Technol. 9 (1995) Nr. 4, S. 487-499 wird hierzu auf eine auf Polyimid aufgesputterte Zwischenschicht aus Chrom als Haftvermittler für gesputterte Kupferschichten hingewiesen.

[0011] Schließlich ist es bekannt (EP 0 282 094), daß zur Haftungsverbesserung einer Metallbeschichtung vornehmlich Aluminium, aber auch Chrom, Kupfer, Silber oder Gold auf eine Polyolefinfolie, im besonderen auf eine Polypropylenverpackungsfolie, eine aus gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen (mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen), insbesondere aus Ethylen bzw. Ethylen/Propylen-Mischungen erzeugte Plasmapolymerschicht abgeschieden wird. Hierbei wird beobachtet, daß die Haftung immer dann maximal ist, wenn durch die Anwendung sehr geringer Plasmaleistungen eine unpolare, äußerst dünne, weiche und wenig vernetzte Schicht erzeugt wird.

[0012] Da bei der Plasmapolymersation (H. Yasuda: Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, 1985, Kap. 2, "Scope of Polymer Formation by Plasma Polymerization") das Ausgangsmaterial zur Bildung der Schicht einer mehr oder weniger intensiven Einwirkung eines Plasmas ausgesetzt wird, somit wenig spezifisch zersetzt und so zur Reaktion gebracht wird, entstehen in aller Regel Schichten mit wenig spezifischen Eigenschaften, so daß neben den für die Haftverbesserung erwünschten Strukturen auch weniger erwünschte entstehen. Eine weitere Konsequenz ist die Bildung einer Vielzahl von mehr oder minder flüchtigen, teils gesundheits- oder umweltgefährdenden Nebenprodukten, die einerseits die Reaktionskammer verschmutzen und andererseits als Abgase abgepumpt und entsorgt werden müssen.

[0013] Beschrieben ist auch (Feldmann, Franke, Beiting: Metalloberfläche 49 (1995), S. 862 - 867) die

grundsätzliche Möglichkeit des plasmainduzierten Pfpfropfens zur Verbesserung der Haftung von Kupfer auf Thermoplasten. Dieses Verfahren muß jedoch wegen komplizierter Führung der Prozesse und hoher Kosten als wenig vorteilhaft eingeschätzt werden.

[0014] Es besteht daher Bedarf nach einem möglichst gesundheitsverträglichen, umweltschonenden Verfahren zur Haftvorbehandlung von Kunststoffmaterialien vor einer PVD-Beschichtung mit Metallen, insbesondere von edleren Metallen wie Kupfer, das bei geringem Aufwand eine hohe Haftfestigkeit verschiedener Metalle auf einer großen Bandbreite von Kunststoffmaterialien ermöglicht. Das gewünschte Verfahren sollte mit den generell unter Vakuum durchgeführten PVD-Verfahren leicht zu verketten, bevorzugt in PVD-Anlagen integrierbar sein.

[0015] Die Erfindung erfüllt diesen Bedarf, indem mindestens eine haftvermittelnde Verbindung mittels plasmainduzierter Polymerisation in den Varianten plasmainitiiert Polymerisation oder plasmainitiiert Pfpfropfpolymerisation vor der Metallbeschichtung auf dem zu beschichtenden Kunststoffmaterial fixiert wird. Erfindungsgemäß besteht eine hierzu verwendbare, haftvermittelnde Verbindung aus mindestens einer metallkomplexierenden Funktion, einer Gerüstgruppe und einer radikalisch addierbaren oder polymerisierbaren Funktion.

[0016] Der Polymerisationsprozeß wird im Rahmen der Erfindung so geführt, daß die Struktur der haftvermittelnden Verbindung möglichst vollständig erhalten bleibt. Aus diesem Grund ist die bekannte Plasmapolymerisation wegen der unvermeidlichen Fragmentierung der haftvermittelnden Verbindung weniger geeignet. Der Erhalt der Struktur wird durch die Erfindung in zwei Varianten erreicht:

#### a) Plasmainitiierte Polymerisation:

Die vorzubehandelnden Kunststoffteile werden nicht direkt einem Plasma ausgesetzt sondern mit einem Gasstrom (downstream), der aus einem Edelgas- oder Stickstoffplasma herausgeleitet wird und gleichzeitig mit dem Dampf oder Gas der haftvermittelnden Verbindung in Kontakt gebracht, wobei vermieden wird, die haftvermittelnde Verbindung durch das Plasma hindurchzuleiten. Dies geschieht, indem die haftvermittelnde Verbindung außerhalb des Plasmas möglichst nahe den Kunststoffteilen und möglichst auch strahlförmig gerichtet auf diese in die Reaktionskammer eingelassen wird. Bei dieser Anordnung werden durch längerlebige energiereiche Teilchen, die aus dem Plasma austreten, auf den Kunststoffteilen Radikalstellen erzeugt, die mit der polymerisierbaren Funktion der haftvermittelnden Verbindung reagieren, derart, daß diese fest in Form einzelner Moleküle, oligomerer oder polymerer Ketten an die Polymerketten an der Kunststoffoberfläche gebunden ("aufgepfropft") wird. Bei dieser Variante, der plasmainitiierten Poly-

merisation, besteht die Möglichkeit, daß aus dem Plasma austretende, energiereichen Teilchen, insbesondere solche mit besonders hoher Energie, insbesondere Ionen, Nebenreaktionen der haftvermittelnden Verbindung bewirken. Weiter kann ein Teil der Moleküle der haftvermittelnden Verbindung gegen den Gasstrom zurück diffundieren und ins Plasma gelangen, von wo ihre Fragmente wieder vom Gasstrom zu den Kunststoffteilen befördert werden. Diese können erwünscht sein, insofern die aufgepfropften Ketten miteinander vernetzt werden oder insofern hierdurch neue, metallkomplexierende Funktionen A erzeugt werden. In der Regel wird aber die Vernetzung eher von einem Verlust an metallkomplexierenden Funktionen begleitet und somit unerwünscht sein. Es ist deshalb in der Regel vorteilhaft, die Kunststoffteile genügend weit vom Plasma anzuordnen, um zu erreichen, daß die Konzentration der Teilchen mit unerwünscht hoher Energie, insbesondere der Ionen, genügend herabgesetzt ist, wobei sich die Entfernung zum Plasma nach der Art des durch das Plasma strömenden Gases, dem Druck und der in das Plasma eingespeisten Energie sowie der Reaktivität der Gerüstfunktion B und der metallkomplexierenden Funktion A bemißt. Auch die im Plasma erzeugte, kurzwellige UV-Strahlung kann in diesem Sinne abträglich sein und ist dann durch optisch dichte Blenden, im einfachsten Fall durch eine um mindestens 90° abgewinkelte Verbindungsleitung zwischen Plasma und den Kunststoffteilen am Kontakt mit den Kunststoffteilen zu hindern.

Erfindungsgemäß wird das Plasma einer oder mehrerer zum Aufbringen der Metallschicht mittels Kathodenzerstäubung verwendeter Kathoden zur Initiierung der Polymerisation verwendet. Bevorzugt werden in diesem Fall Magnetronkathoden, bei denen das Plasma in unmittelbarer Nähe des abzustäubenden Metallvorrats, des sogenannten Metalltargets konzentriert wird. Die haftvermittelnde Verbindung wird während der Metallbeschichtung nur kurzzeitig zu Beginn des Beschichtungsvorgangs zugesetzt, da andernfalls die Metallschicht verunreinigt wird. Bevorzugt wird deshalb, die haftvermittelnde Verbindung vor dem Auftreffen des Metalls mit den Kunststoffteilen in Kontakt zu bringen und an die Kunststoffoberfläche zu absorbieren oder bevorzugt zu kondensieren, derart, daß die Kunststoffoberfläche bereits mit einer sehr dünnen Schicht der haftvermittelnden Verbindung überzogen ist, bevor die von der Kathodenzerstäubung ausgehenden, teilweise angeregten Metalldampf- und Edelgasteilchen auf sie auftreffen. Überraschenderweise wird unter diesen Bedingungen die Schicht der haftvermittelnden Verbindung polymerisiert und an die Kunststoffoberfläche angebunden. Es ist ein besonderer Vorteil dieser Ausgestaltung der Erfindung, daß keine gesonderte Plasmaerzeu-

gungsvorrichtung mit zugeordneter Reaktionskammer neben der für die Metallisierung benötigten Kathodenerstäubungsvorrichtung erforderlich ist. Nachteilig ist unter Umständen eine geringe, nicht zu vermeidende Verschmutzung der Kathodenerstäubungsvorrichtung und der aufgebrachten Metallschicht.

**b) Plasmainitiierte Pfropfpolymerisation (= "Plasma-pfropfen"):**

Bei dieser Variante wird ein Edelgas- oder Stickstoffplasma in der Nähe der zu metallisierenden Teile gezündet, so daß es im Gegensatz zur plasmainitiierten Polymerisation direkt auf die Oberfläche der Kunststoffteile einwirkt. Hierdurch werden auf der Kunststoffoberfläche zahlreiche Radikale geschaffen, die auf der Oberfläche fest verankert sind und im Vakuum wenigstens einige Minuten stabil sind. Nach einer vorgegebenen Zeit von einigen Sekunden oder Minuten wird das Plasma beendet und sofort anschließend, ohne das Vakuum zu unterbrechen, mindestens eine gas- oder dampfförmige haftvermittelnde Verbindung in die Reaktionskammer eingelassen. Hierbei wird vorteilhafterweise die Reaktionskammer nicht abgepumpt.

Alternativ werden die mit dem Plasma vorbehandelten Kunststoffteile sofort, ohne Unterbrechung des Vakuums in eine Lösung, Emulsion oder die Reinsubstanz einer haftvermittelnden Verbindung eingetaucht oder hiermit besprüht. Diese Ausführung der Erfindung hat jedoch den Nachteil, daß hierbei ein naßchemischer Prozeßschritt in eine Vakuumanlage integriert werden muß, was einen besonderen Aufwand bedeutet. Innerhalb von Sekunden oder wenigen Minuten reagieren die Radikale an der Kunststoffoberfläche mit den polymerisierbaren Funktionen C wie unter a) beschreiben, jedoch ohne Nebenreaktionen unter Bildung von fest angebundenen einzelnen Molekülen oder Ketten der haftvermittelnden Verbindung. Von besonderem Vorteil ist hierbei, daß keine unerwünschten Nebenreaktionen der haftvermittelnden Verbindung auftreten, so daß einerseits keine metallkomplexierenden Funktionen verloren gehen, was der Haftfestigkeit zugute kommt, und andererseits keine unerwünschten, unter Umständen gefährlichen Nebenprodukte entstehen. Entgegen dem in der Literatur vorliegenden Vorurteil stellte sich heraus, daß das Plasmapfropfen ein rasch verlaufender, effektiver, leicht zu kontrollierender und dabei wenig aufwendiger Prozeß ist. Der Einsatz an haftvermittelnden Verbindungen ist gering, insbesondere wenn während ihrer Reaktion an der Kunststoffoberfläche die Reaktionskammer nicht abgepumpt wird. Da die Pfropfreaktion mit den Radikalen an der Kunststoffoberfläche bei Abwesenheit eines Plasmas sehr viel spezifischer ver-

läuft, entstehen neben einem nicht genutzten Überschuß an haftvermittelnden Verbindungen keine bedenklichen Abfallprodukte.

[0017] Gemäß der Erfindung sind die haftvermittelnden Verbindungen wie folgt aufgebaut:

A) Die metallkomplexierende Funktion wird entsprechend dem als Schicht aufzubringenden Metall ausgewählt, derart, daß sie hiermit möglichst temperatur- und hydrolysebeständige Komplexe bildet. Im Falle von Kupfer sind in diesem Sinne beispielsweise Nitril- (= Cyano-) oder Rhodanid-, besonders Imidazol-, Carboxy- und ganz besonders  $\beta$ -ständige Carbonyl-Gruppen geeignet. Für innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe weniger edle Metalle als Kupfer sind auch Amino- und Hydroxi-Gruppen als komplexierende Funktionen, für edlere Metalle als Kupfer auch organische  $\pi$ -Bindungssysteme wie Vinylgruppen, Aromaten oder Heteroaromaten als mehrbindige komplexierende Funktionen geeignet.

B) Als Gerüstfunktion werden im Sinne der Erfindung aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heteroaromatische organische Strukturen verwendet. Sie werden so gewählt, daß die Flüchtigkeit der haftvermittelnden Verbindung möglichst hoch und das Gefahrenpotential möglichst niedrig ist.

C) Als radikalisch addierbare oder polymerisierbare Funktion C eignen sich grundsätzlich alle funktionellen Gruppen, die genügend reaktiv sind, um an der Kunststoffoberfläche radikalische Additions- oder Polymerisationsreaktionen eingehen. Solche funktionelle Gruppen sind bevorzugt Olefin-, Azetylen-, oder Epoxigruppen, aber auch sonstige kleine und gespannte oder heterozyklische Ringe.

[0018] Geeignete haftvermittelnde Verbindungen sind:

1. Für Kupfer: Acrylnitril, bevorzugt Vinylimidazol, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylacetacetat, Allylcianoacetat, Allylacetacetat, 2-Acetylpyrrol, Furan-2-methanthiol, Thiophen-2-carbaldehyd, Thiophen-2-nitril.

2. Für innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe unedlere Metalle als Kupfer: Acrylsäure, Methacrylsäure, Propenol, Propinol, Butinol, Allylacetacetat, 2-Acetylcyclopentanone, Allylacetacetat.

3. Für innerhalb der elektrochemischen Spannungsreihe edlere Metalle als Kupfer: Acrylsäure, Methacrylsäure, Isopren, Allylacetacetat.

[0019] Die Erfindung läßt die verschiedensten Ausführungsmöglichkeiten zu; eine davon ist in der anhängenden Zeichnung anhand einer an sich bekannten, im Schnitt dargestellten Beschichtungsvorrichtung näher erläutert.

[0020] Die Vorrichtung weist eine kreiszylindrische Vakuumkammer 7 auf, die mit mehreren, gleichmäßig auf ihrer Mantelfläche verteilt angeordneten, fensterförmigen Öffnungen 24 bis 27 versehen ist, wobei jeder Öffnung 24 bis 27 eine Behandlungsstation 8,9,10 oder Ein-/Ausschleusstation 20 zugeordnet ist, die jeweils aus einem kastenförmigen, zur jeweiligen Öffnung 24 bis 27 hin offenen Gehäuse besteht, dessen umlaufende Randpartie mit der zylindrischen Wand der Vakuumkammer 7 fest verbunden ist. Die zylindrische Vakuumkammer 7 umschließt einen Innenzylinder 14, der mit Öffnungen 11,12,13,21 versehen ist, die mit den zuvor erwähnten Öffnungen in der Vakuumkammer 7 korrespondieren und in die kastenförmige Substratkammern 3 bis 6 eingesetzt sind, die zusammen mit den Behandlungsstationen 8,9,10 bzw. der Ein-/Ausschleusstation 20 in der in der Zeichnung dargestellten Stellung des Innenzylinders 14 jeweils allseitig geschlossene Behältnisse bilden. Die kreiszylindrische Vakuumkammerwand 7 ist von Außenwandteilen 16,16',... umgriffen, die jeweils fest mit den Wandteilen der Behandlungsstationen 8,9,10 bzw. der Ein-/Ausschleusstation 20 verbunden sind und so zusammen mit der Kammerwand 7 Außenkammern 15,15',... bilden. Zwei dieser Außenkammern 15,15',... sind über Bohrungen 17,17' mit den Innenwänden zweier Behandlungsstationen 8,10 verbunden, wobei die Außenwände 16,16" dieser beiden Außenkammern 15,15" mit Quellen 22 bzw. 23 fest verbunden sind, über die Gase bzw. Monomere über Ausnehmungen 18,18' in die Außenkammern 15' bzw. 15" einlaßbar sind. Im Gehäuse der Behandlungsstation 9 sind zwei Sputterkathoden 28,29 untergebracht, wobei die erforderlichen Stromversorgung 30 an der Außenwand 31 der Behandlungsstation 9 befestigt ist. In der Behandlungsstation 10 ist eine Sputterkathode 36 angeordnet, die mit der Stromversorgung 37 gekoppelt ist. Die Behandlungskammer 8 enthält eine Plasmaquelle 38, die von der Stromversorgung 39 gespeist wird. Die Außenkammer 15" steht mit der Schleusenstation 20 über eine Bohrung 32 in Verbindung, die ihrerseits an den Saugstutzen 19 einer nicht näher dargestellten Vakuumpumpe angeschlossen ist. Zum Zwecke des Ein- bzw. Ausschleusens ist der Deckel 33 in die strichpunktiert eingezeichnete Stellung verschiebbar. Sämtliche Kammern, nämlich die Behandlungsstationen 8,9,10, die Schleusenstation 20, die Substratkammern 3 bis 6, die Außenkammern 15,15',... und der Innenzylinder 14 sind von einer gemeinsamen Bodenplatte 35 und einer nicht dargestellten Deckplatte abgedeckt, so daß sich ein besonders einfacher Aufbau der Vorrichtung ergibt. Es ist klar, daß der Innenzylinder mit der kreisscheibenförmigen Platte 35 mit dem Motor 34

in drehfester Verbindung stehen muß, damit das aus dem Innenzylinder und den Substratkammern 3 bis 6 bestehende Gebilde innerhalb der eigentlichen Vakuumkammer rotieren kann.

[0021] Ein aus Polybutylenterephthalat, PBT, bestehendes Kunststoffteil wird durch den geöffneten Deckel 33 hindurch in die Substratkammer 3 geladen. Hierbei ist der Innenzylinder 14 und über diesen die zentrale Kammer mittels Vakuumdichtungen gegen die an der Peripherie angeordneten Plasmabehandlungskammer 8, Sputterkammer 9, Sputterkammer 10 und Schleusenstation 20 abgedichtet. Die Substratkammern 4,5,6 außer der Schleusenstation 3 befinden sich hierbei unter Vakuum. Nach dem Beladen wird der Deckel 33 vakuumdicht verschlossen, die Ein-/Ausschleusstation 20 evakuiert und anschließend das Kunststoffteil 2 durch eine Teilrotation des Innenzylinders 14 vor die Plasmabehandlungsstation 8 bewegt. Die Prozeßkammern sind wieder vakuumgedichtet und bei fortwährendem Pumpen wird Argon als Prozeßgas über die Quelle 22 in die Plasmabehandlungskammer 8 eingelassen, so daß sich ein Druck von 10 Pa einstellt. Mit Erreichen dieses Drucks wird eine in der Plasmabehandlungsstation angebrachte Elektrode 38 vom Generator 39 mit einer mittelfrequenten Wechselspannung von 40 kHz und einer Leistung von 1 kW beaufschlagt und so ein Plasma gezündet. Nach 5 s wird gleichzeitig die Wechselspannung abgeschaltet, ein Ventil zur Pumpe geschlossen und dampfförmige Acrylsäure aus einem Vorratsgefäß 40 durch ein Ventil 41 hindurch über eine Leitung 42 in die Plasmabehandlungskammer 8 eingelassen. Nach 20 s wird das Ventil 41 geschlossen und die Plasmabehandlungskammer 8 evakuiert. Der Innenzylinder 14 wird erneut weitergedreht und das Substrat 2 in die Sputterkammer 5 bewegt. In die Behandlungskammer 5 wird unter fortwährendem Pumpen Argon über die Quelle 23 eingelassen, so daß sich ein Prozeßdruck von 0,005 mbar einstellt. Nach Erreichen dieses Drucks werden die Kathoden 28,29, die mit Kupfertargets versehen sind, mit einer negativen Spannung von 800 V bei einer Leistung von 2 x 50 kW beaufschlagt und so der Kathodenzerstäubungsprozeß begonnen. Nach 25 s wird die Spannung von den Kathoden 28,29 genommen und so der Kathodenzerstäubungsprozeß beendet. Nach erfolgtem Weiterdrehen des Innenzylinders 14 gelangt das Substrat 2 vor die Kathode 36 und wird hier mit einer zusätzlichen Metallschicht versehen. Nach erneutem Weiterschalten des Innenzylinders 14 kann das Substrat 2 über die Öffnung 21 bei geöffnetem Deckel 33 ausgeschleust werden.

#### Bezugszeichenliste

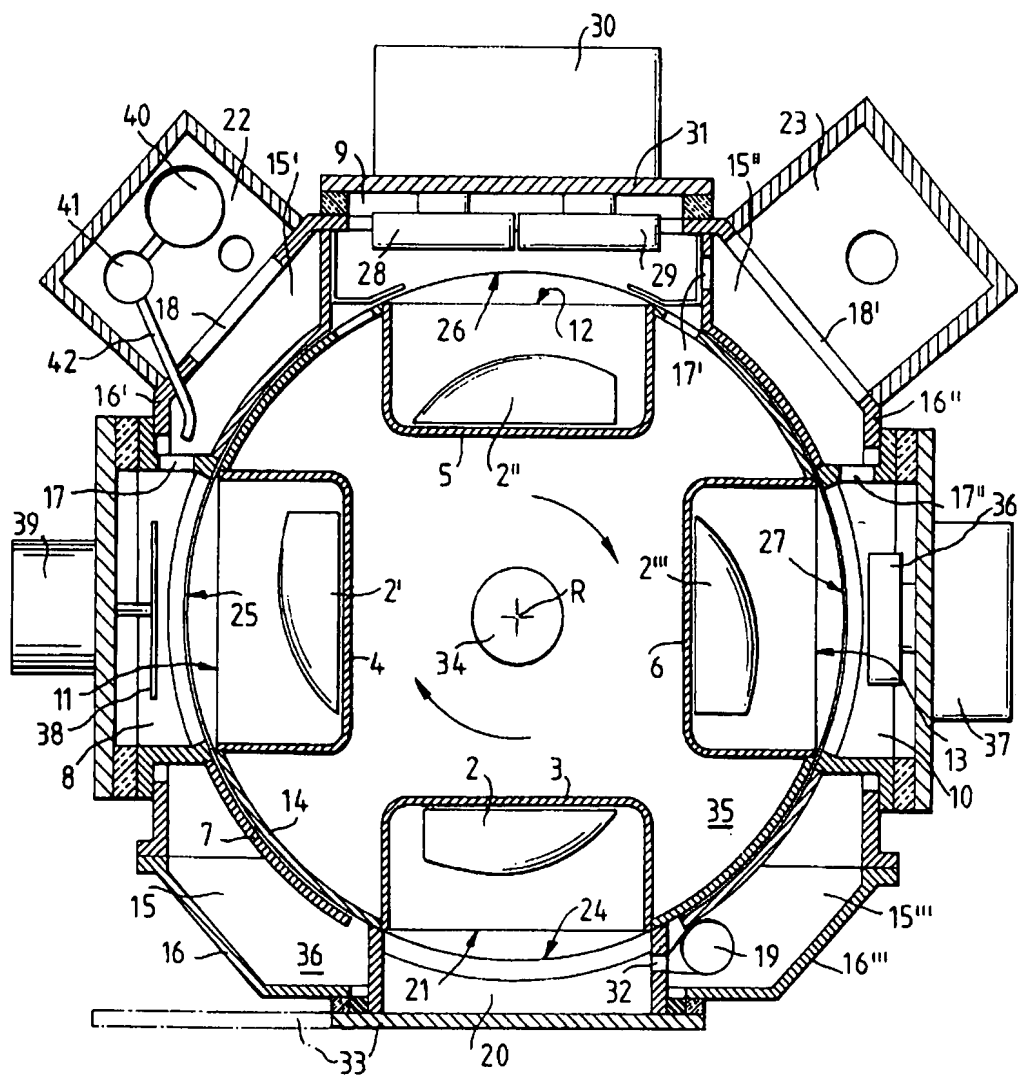
[0022]

2,2'	Substrat
3	Substratkammer

4	Substratkammer		heteroaromatischen organischen Struktur enthält
5	Substratkammer		und wobei die metallkomplexierende Funktion eine
6	Substratkammer		Nitril-, Mercapto-, Rhodanid-, Imidazol-, Carboxy-,
7	kreiszyllindrische Vakuumkammerwand		Carbonyl- oder $\beta$ -ständige Carbonylgruppe ist.
8	Behandlungsstation, Plasmabehandlungskammer	5	
9	Behandlungsstation, Sputterkammer		2. Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von
10	Behandlungsstation, Sputterkammer		Substraten aus Kunststoff für das anschließende
11	Öffnung		Überziehen mit feinen Metallschichten, <u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß das Substrat in einer Vakuumkammer einem Edelgas- oder Stickstoffplasma
12	Öffnung	10	ausgesetzt und gleichzeitig oder nachfolgend mit dem Dampf oder Gas einer haftvermittelnden Verbindung in Kontakt gebracht wird, wobei der Dampf eine radikalisch polymerisierbare oder addierbare
13	Öffnung		Verbindung mit Olefin-, Azetylen- oder Epoxigruppen oder kleinen und gespannten oder heterozyklischen Ringen ist, wobei die haftvermittelnde
14	zylindrische Wand, Innenzylinder		Verbindung eine Amino- oder Hydroxi-Gruppe ist.
15,15',...	Außenkammer		
16,16',...	Außenwand		
17,17',...	Bohrung	15	
18,18'	Ausnehmung		
19	Saugstutzen		
20	Ein-/Ausschleusstation, Schleusenstation		
21	Öffnung	20	3. Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von
22	Gas-Quelle		Substraten aus Kunststoff für das anschließende
23	Gas-Quelle		Überziehen mit feinen Metallschichten, <u>dadurch gekennzeichnet</u> , daß das Substrat in einer Vakuumkammer einem Edelgas- oder Stickstoffplasma
24	Öffnung		ausgesetzt und gleichzeitig oder nachfolgend mit dem Dampf oder Gas einer haftvermittelnden Verbindung in Kontakt gebracht wird, wobei der Dampf eine radikalisch polymerisierbare oder addierbare
25	Öffnung		Verbindung mit Olefin-, Azetylen- oder Epoxigruppen oder kleinen und gespannten oder heterozyklischen Ringen ist, wobei die haftvermittelnde
26	Öffnung	25	Verbindung ein organisches $\pi$ -Bindungssystem enthält, das beispielsweise von mindestens einer Vinylgruppe, einem Aromaten oder Heteroaromaten gebildet ist.
27	Öffnung		
28	Sputterkathode		
29	Sputterkathode		
30	Stromversorgung		
31	Außenwand	30	
32	Bohrung		
33	Deckel, Schleusenklappe		
34	Motor		
35	Platte		
36	Sputterkathode	35	
37	Stromversorgung		
38	Plasmaquelle, Elektrode		
39	Stromversorgung, Generator		
40	Acrylsäurebehälter		
41	Ventil	40	
42	Leitung		

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Oberflächen von Substraten aus Kunststoff für das anschließende Überziehen mit feinen Metallschichten, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat in einer Vakuumkammer einem Edelgas- oder Stickstoffplasma ausgesetzt und gleichzeitig oder nachfolgend mit dem Dampf oder Gas einer haftvermittelnden Verbindung in Kontakt gebracht wird, wobei der Dampf eine radikalisch polymerisierbare oder addierbare Verbindung mit Olefin-, Azetylen- oder Epoxigruppen oder kleinen und gespannten oder heterozyklischen Ringen ist, wobei die haftvermittelnde Verbindung eine Gerüstfunktion in Gestalt einer aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 98 12 1711

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X,D	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 004, 30. April 1996 & JP 07 316776 A (TOMOEAWA PAPER CO LTD; OTHERS: 02), 5. Dezember 1995 * Zusammenfassung *	1-3	C23C14/02 C23C14/20 B05D7/24
A	US 4 548 864 A (NAKAYAMA MASATOSHI ET AL) 22. Oktober 1985 * Spalte 2, Zeile 49-54 * * Spalte 2, Zeile 67 - Spalte 3, Zeile 39 *	1-3	
A,D	US 4 374 717 A (DRAUGLIS EDMUND ET AL) 22. Februar 1983 * Spalte 1, Zeile 6-15 * * Spalte 3, Zeile 14-61 *	1-3	
A	EP 0 282 094 A (HERCULES INC) 14. September 1988 * Seite 2, Zeile 6-22 *	1-3	
A,P	WO 98 32597 A (MOBIL OIL CORP) 30. Juli 1998 * Zeile 20-26 * * Seite 4, Zeile 29-31 * * Seite 6, Zeile 19-21 * * Seite 8, Zeile 9-29 *	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.8) C23C B05D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>5. Mai 1999</b>	Prüfer <b>Joffreau, P-0</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P4-C03)



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 1711

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-05-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4548864 A	22-10-1985	JP 1726793 C	19-01-1993
		JP 4013764 B	10-03-1992
		JP 59079426 A	08-05-1984
		DE 3339245 A	03-05-1984
US 4374717 A	22-02-1983	KEINE	
EP 0282094 A	14-09-1988	US 4897305 A	30-01-1990
		AU 599214 B	12-07-1990
		AU 1301888 A	15-09-1988
		JP 63258938 A	26-10-1988
		MX 167403 B	22-03-1993
WO 9832597 A	30-07-1998	AU 5920598 A	18-08-1998

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82